

Low-viscosity water-soluble crosslinked polymer dispersions, useful as thickeners, etc., are obtained by polymerisation of 50-99.999 wt% water-soluble monomer(s) optionally with ionic group, 0.001-1 wt % crosslinking monomer(s) with eth. unsatd radically polymerisable groups, 0-30 wt% hydrophobic monomer(s) and 0-20 wt% amphiphilic monomer(s) in presence of polymeric dispersant incompatible with polymer, eg polyelectrolyte, optionally with second stage polymerisation (in German, 15 pp)

ROHM GmbH

Patent Europ. 0 670 333 A

PT 11274 - 1995

Requested from PRA for -- Michelle Carey - CLAYTON - R&D Dec. Research
By Dulux Australia Library on 15/12/97

95-102397 21 Feb 1995. PRIORITY: DE 94-4406624 1 Mar 1994.

Patent

Low-viscosity aq. polymer dispersions with high concn. of active solids are comprised of: (1) 50-99.999 wt.% of an aq. monomer, (2) 0.001-1 wt.% of an aq. crosslinking monomer with ≥ 2 ethylenically unsatd. radically polymerizable groups, (3) 0-30 wt.% of a hydrophobic monomer, and (4) 0-20 wt.% of an amphiphilic monomer. Polymn. is carried out in the presence of a polymeric dispersant that is incompatible with the polymer to be prep'd., to yield a polymer dispersion with av. mol. wt. $>500,000$. The hydrophobic monomer is of general formula $\text{CH}_2:\text{C}(\text{R}^1)(\text{R}^2)$ [$\text{R}^1 = \text{H}, \text{C}_{1-5}\text{-alkyl}, \text{or } \text{C}(\text{:O})\text{ZR}^3$ ($\text{R}^3 = \text{C}_{1-20}\text{-alkyl}, \text{cycloalkyl}, \text{aryl}, \text{or aralkyl}; \text{Z} = \text{O}, \text{NH}, \text{or } \text{NR}^3$)]]. The amphiphilic monomer is of general formula $\text{CH}_2:\text{C}(\text{R}^5)\text{C}(\text{:O})\text{A}^1\text{-R}^6\text{-NR}^7\text{R}^{8*}\text{-R}^9\text{-C}(\text{:O})\text{OR}^{10}\text{.X}^*$ or $\text{CH}_2:\text{C}(\text{R}^5)\text{C}(\text{:O})\text{-A}^1\text{-R}^6\text{-NR}^7\text{R}^{8*}\text{-R}^{11}\text{.X}^*$ [$\text{A}^1 = \text{O}, \text{NH}, \text{NR}^4$ ($\text{R}^4 = \text{C}_{1-4}\text{-alkyl}$), $\text{R}^5 = \text{H}$ or Me ; $\text{R}^6 = \text{C}_{1-18}\text{-alkylene}$; $\text{R}^7, \text{R}^8 = \text{C}_{1-6}\text{-alkyl}$; $\text{R}^9 = \text{C}_{1-6}\text{-alkylene}$; $\text{R}^{11} = \text{C}_{1-18}\text{-alkyl}, \text{aryl}, \text{or aralkyl}$; $\text{X}^* = \text{halide}, \text{OCN}^-, \text{SCN}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{MeOSO}_3^-, \text{OAc}$]. The dispersions are useful in manuf. of flocculating agents, thickening agents, and dewatering agents, esp. in manuf. of paper and carpet coatings.

Keywords

water soluble crosslinked polymer dispersion
acrylate water soluble polymer dispersion
flocculant acrylate aq polymer dispersion
thickener acrylate aq polymer dispersion

Index Entries

Paper, manuf.; water-sol. crosslinked polymer dispersions contg. water-sol., hydrophobic, and amphiphilic monomers for
Flocculating agents, water-sol. crosslinked polymer dispersions contg. water-sol., hydrophobic, and amphiphilic monomers as
Thickening agents, water-sol. crosslinked polymer dispersions contg. water-sol., hydrophobic, and amphiphilic monomers as



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 670 333 A2**

(3)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(2) Anmeldenummer: 95102397.7

(5) Int. Cl.⁸ **C08F 2/10, C08F 20/04,
C02F 1/54**

(2) Anmeldetag: 21.02.95

(2) Priorität: 01.03.94 DE 4406624

(2) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
06.09.95 Patentblatt 95/36

(2) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL SE

(71) Anmelder: RÖHM GMBH
Kirschenallee
D-64293 Darmstadt (DE)

(72) Erfinder: Carl, Joachim, Dr.
Falltorstrasse 8
D-64291 Darmstadt (DE)
Erfinder: Quis, Peter, Dr.
Pfannmüllerweg 26
D-64289 Darmstadt (DE)
Erfinder: Braum, Manfred
Wallstrasse 22
D-55122 Mainz (DE)
Erfinder: Desch, Wolfram
Kastanienweg 49
D-54331 Weiterstadt (DE)

(2) Vernetzte wasserlösliche Polymerdispersionen.

(2) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung niedrigviskoser, wasserlöslicher Polymerdispersionen (PD) auf wässriger Basis mit hohen Wirkstoffkonzentrationen, wobei die Monomerkomponenten:

- a1) 50 bis 99.999 Gew.-% mindestens eines wasserlöslichen Monomeren,
 - a2) 0.001 bis 1 Gew.-% mindestens eines vernetzenden Monomeren mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten, radikalisch polymerisierbaren Gruppen, sowie gegebenenfalls
 - a3) 0 bis 30 Gew.-%, im besonderen Fall 1 bis 25 Gew.-% mindestens eines hydrophoben Monomeren und
 - a4) 0 bis 25 Gew.-%, im besonderen Fall 0.1 bis 15 Gew.-% mindestens eines amphiphilen Monomeren
- in wässriger Lösung in Gegenwart mindestens eines polymeren Dispergiemittels D) zu einem Polymerisat A) polymerisiert werden, wobei sich die Monomerkomponenten a1), a2), a3) und a4) zu 100 Gew.-% ergänzen, wobei das resultierende Polymerisat A) ein mittleres Molekulargewicht M_w von mindestens 5×10^5 Dalton aufweist, und wobei das Polymerisat A) mit dem Dispergiemittel D) unverträglich ist.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung niedrigviskoser wasserlöslicher Polymerdispersionen enthaltend mindestens ein polymeres Dispersiermittel D) und ein Polymerisat A) bestehend aus a1) mindestens einem wasserlöslichen Monomeren, a2) mindestens einem vernetzenden Monomeren mit mindestens zwei radikalisch polymerisierbaren Gruppen, sowie gegebenenfalls a3) mindestens einem hydrophoben Monomeren und gegebenenfalls a4) mindestens einem amphiphilen Monomeren.

Stand der Technik

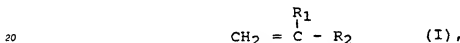
- Wäßrige Dispersionen wasserlöslicher Polymerisate sind bekannt. Sie werden beispielsweise als Flockungsmittel bei der Abwasserbehandlung, als Entwässerungsmittel von Schlämmen, als Retentionsmittel bei der Papierherstellung, als Bodenverbesserungsmittel oder als Dispersiermittel eingesetzt. EP 170 394 beschreibt eine mit Wasser mischbare Flüssigkeit bestehend aus Partikeln, aufgebaut aus einem hochmolekularen Polymergel, das Teilchengrößen von über 20 µm aufweist, in wäßriger Lösung. Die kontinuierliche Phase ist hierbei eine wäßrige Lösung, enthaltend ein "Äquilibrierungsmittel", das den Wassergehalt der Gelpartikel mit dem Wasseranteil in der kontinuierlichen Phase im Gleichgewicht hält und das somit eine Agglomeration der Gelpartikel verhindert. Als bevorzugte Äquilibrierungsmittel werden das Natriumsalz der Polyacrylsäure bzw. Polydiallyldimethylammoniumchlorid (Poly-DADMAC) verwendet.
- In EP 183 466 wird ein Verfahren zur Herstellung einer wasserlöslichen Polymerdispersion beschrieben, gekennzeichnet durch Polymerisieren eines wasserlöslichen Monomeren unter Rühren in einer wäßrigen Lösung von wenigstens einem Salz in Gegenwart eines Dispersiermittels. Hierbei finden Polyole, Polyalkylenether, Alkalisalze der Polyacrylsäure und Alkalisalze der Poly-2-Acrylamido-2-methylpropan sulfonsäure als Dispersiermittel Verwendung.
- Die DE-PS 29 24 663 umfaßt ein Verfahren zur Herstellung einer wäßrigen Dispersion aus einer wasserlöslichen Polymermasse mit guter Stabilität und Fließfähigkeit, wobei das wasserlösliche Polymerisat wenigstens ein wasserlösliches, ethylenisch ungesättigtes Monomeres enthält und wobei als Dispersiermittel Polyalkylenether, Polyethylenimin oder andere Polymere anwesend sein können, gegebenenfalls in Gegenwart von anorganischen Salzen. Die solchermaßen hergestellte Dispersion kann, gegebenenfalls nach Verdünnen mit Wasser, als Flockunghilfsmittel, Verdickungsmittel, Bodenkonditionierungsmittel und für weitere Anwendungen eingesetzt werden.
- In EP-A 262 945 wird eine homogene Mischung aus zwei wasserlöslichen Polymerisaten 1 und 2 beansprucht, wobei Polymerisat 1 durch Polymerisation entsprechender Monomere in der wäßrigen Lösung von Polymerisat 2 hergestellt wird. Als Wirkstoffkonzentrationen, das heißt als Summe der Gehalte von Polymerisat 1 und 2, werden bezogen auf die wäßrige Lösung mindestens 10 Gew.-% genannt. Die Mengenverhältnisse von Polymerisat 1 zu Polymerisat 2 liegen zwischen 1 : 1 und 1 : 20.
- Anwendungsgebiet solcher Polymerlösungen sind die Stabilisierung von suspendierten Tonteilen gegen Anquellen sowie der Einsatz als Flockungsmittel und Retentionsmittel bei der Papierherstellung. EP-A 573 793 umfaßt wäßrige Dispersionen wasserlöslicher Polymerisate gebildet durch Polymerisation eines Gemischs bestehend aus wasserlöslichen, hydrophoben und gegebenenfalls amphiphilen Monomeren in Gegenwart eines polymeren Dispersiermittels. Die deutschen Patentanmeldungen P 43 16 200.2, P 43 35 567.6 sowie P 44 01 951.3 beschreiben Verfahren zur Herstellung solcher Dispersionen von wasserlöslichen Polymerisaten.

Aufgabe und Lösung

- Bei der Herstellung der im Stand der Technik beschriebenen wäßrigen Dispersionen wasserlöslicher Polymerisate durch Polymerisation von hydrophilen Monomeren in wäßriger Phase werden Anteile an vernetzenden Monomeren vermieden, da solche Anteile bei hohen Polymerisatgehalten zur Bildung makroskopischer Gele mit extrem hohen Viskositäten führen. Solche vernetzenden Monomere sind andererseits in relativ moderaten Anteilen interessant für die Erzeugung hoher Molekulargewichte bei den wasserlöslichen Polymerisaten, womit beispielsweise hohe Flockungseffizienz oder eine gute Verdickungswirkung erzielt werden kann. Neben der Bereitstellung von wäßrigen Dispersionen wasserlöslicher Polymerisate, die einen bestimmten Anteil an vernetzenden Monomereinheiten enthalten, bestand weiterhin die Aufgabe, einen hohen Gehalt an Polymerisat-Wirkstoff in der wäßrigen Dispersion und gleichzeitig eine niedrige Viskosität der wäßrigen Dispersion zu erhalten. Darüber hinaus umfaßte die Aufgabe die Herstellung solcher wäßriger Dispersionen wasserlöslicher Polymerisate in Abwesenheit einer Ölphase und in Abwesenheit von Salzen, wie sie beispielsweise von EP-A 183 466 beschrieben werden, in der wäßrigen Phase, um den Anteil an ökologisch bedenklichen Substanzen in den Dispersionen möglichst niedrig zu halten.

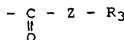
Überraschenderweise wurde gefunden, daß die Aufgabenstellung hervorragend gelöst wird mit wäßrigen Dispersionen PD) wasserlöslicher Polymerisate A), gebildet durch die Polymerisation der Monomerbestandteile:

- 5 a1) 50 bis 99,999 Gew.-%, im besonderen Fall 50 bis 98,999 Gew.-%, im ganz besonderen Fall 50 bis 98,899 Gew.-% mindestens eines wasserlöslichen Monomeren,
 a2) 10^{-3} bis 1 Gew.-% vorzugsweise 10^{-2} bis 0,5 Gew.-% eines vernetzenden Monomeres mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten, radikalisch polymerisierbaren Gruppen,
 a3) 0 bis 30 Gew.-%, im besonderen Fall 1 bis 20 Gew.-%, mindestens eines hydrophoben Monomeren, sowie gegebenenfalls
 10 a4) 0 bis 20 Gew.-%, im besonderen Fall 0,1 bis 15 Gew.-% mindestens eines amphiphilen Monomeren in wäßriger Phase in Gegenwart eines polymeren Dispergiemittels D).
 In bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung weist mindestens eines der wasserlöslichen Monomeren a1) mindestens eine ionische Gruppe auf,
 15 ist das vernetzende Monomere a2) ausgewählt aus der Gruppe der Di(meth)acrylverbindungen, Tri(meth)acrylverbindungen, Tetra(meth)acrylverbindungen, sowie (Meth)allyl(meth)acrylverbindungen, ist das hydrophobe Monomere a3) eine Verbindung der Formel I:



wobei

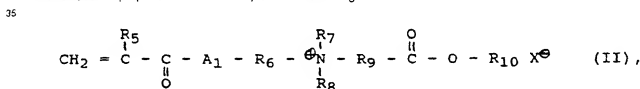
- 25 R_1 für Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, sowie
 R_2 für Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Aralkyl mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder für



- 30 mit R_3 für Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, oder Aralkyl mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen und Z für O, NH oder NR_3

stehen können,

und ist das amphiphile Monomere a4) eine Verbindung der Formel II:

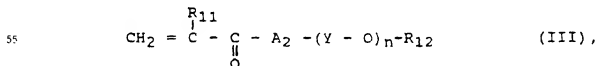


wobei

- 45 A_1 für O, NH, NR_4 mit R_4 für Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,
 R_5 für Wasserstoff oder Methyl,
 R_6 für Alkylen mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen,
 R_7 und R_8 unabhängig voneinander für Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen,
 R_9 für Alkylen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen,
 R_{10} für Alkyl, Aryl oder Aralkyl mit 8 bis 32 Kohlenstoffatomen, sowie
 X für Halogen, OCN, SCN, SO_3CH_3 , Acetat

- 50 stehen können,

oder eine Verbindung der Formel III:



wobei

A₂ für O, NH oder NR₂ mit R₂ für Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,

R₁ für Wasserstoff oder Methyl.

R₂ für Alkyl mit 8 bis 32 Kohlenstoffatomen.

5 Y für Alkylen mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und

n für eine ganze Zahl zwischen 1 und 50

stehen können.

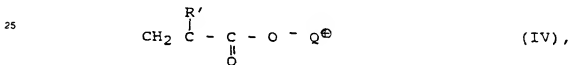
In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird in einer ersten Stufe das Polymerisat A) in Gegenwart mindestens eines polymeren Dispergiemittels D), wie beschrieben, hergestellt und der resultierenden Polymerdispersion PD) danach in einer zweiten Stufe weiteres Dispergiemittel D) in wäßriger Lösung hinzugefügt (vgl. Auch DE-Patentanmeldung P 43 16 200.2). Es resultiert die Polymerdispersion PD'). Weiterhin können sich gemäß der deutschen Patentanmeldung P 43 35 567.6 der Herstellung der Polymerdispersion PD) oder der Polymerdispersion PD') in einer ersten Stufe die Reduktion des Wassergehalts zu einer aufkonzentrierten Polymerdispersion sowie in einer zweiten Stufe die Zugabe von weiterem Dispergiemittel D) in wäßriger Lösung anschließen. Es resultiert die Polymerdispersion PD'').

Durchführung der Erfindung

Die Monomere a1)

20

Als Monomere a1) können beispielsweise Salze aus der Acryl- und/oder der Methacrylsäure der allgemeinen Formel IV eingesetzt werden:



30 wobei

R' für Wasserstoff oder Methyl und

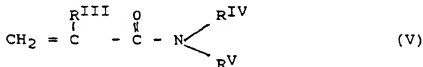
Q⁺ für Alkalimetallionen, wie beispielsweise Na⁺ oder K⁺, Ammoniumionen wie beispielsweise NH₄⁺, *NR''₃, *NR''₂H₂, *NR''₃H oder *NR''₄ mit R'' = Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder weitere einwertige, positiv geladene Ionen.

35 stehen können.

Zu Monomeren a1) der Formel IV gehören beispielsweise Natrium(meth)acrylat, Kalium(meth)acrylat oder Ammonium(meth)acrylat.

Desweiteren können als Monomerkomponente a1) beispielsweise die Acrylsäure und/oder die Methacrylsäure selbst sowie Methacrylamide der Formel V verwendet werden:

40



45

wobei

R^{III} für Wasserstoff oder Methyl, sowie

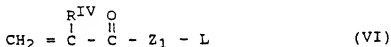
50 R^{IV} und R^V unabhängig voneinander für Wasserstoff und/oder für gegebenenfalls funktionalisierte Alkylreste mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen

stehen können.

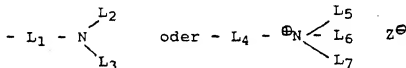
Als Monomere a1) der Formel V seien beispielhaft genannt: (Meth)acrylamid, N-Methyl(meth)acrylamid, N,N-Dimethyl(meth)acrylamid, N,N-Dimethyl(meth)acrylamid, N-Methyl-N-Ethyl(meth)acrylamid sowie N-(2-Hydroxyethyl)(meth)acrylamid.

55 Zur Herstellung der (Meth)acrylamide vgl. beispielsweise Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd. Ed., Vol. 15, Seiten 346 bis 376, Wiley Interscience, New York, 1981.

Weiterhin können als Monomerkomponente a1) Monomere der Formel VI eingesetzt werden:



wobei
 R^{IV} für Wasserstoff oder Methyl.
 Z_1 für O, NH oder NR_4 , sowie
 L für die Gruppen:



wobei L_1 und L_4 für einen Alkylrest oder Hydroxyalkylrest mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, L_2 , L_3 , L_5 und L_7 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, sowie Z für Halogen, Acetat oder SO_3CH_3

stehen können.

Beispielhaft für Monomere a1) der Formel VI seien genannt: 2-(N,N-Dimethylamino)ethyl(meth)acrylat, 3-(N,N-Dimethylamino)propyl(meth)acrylat, 4-(N,N-Dimethylamino)butyl(meth)acrylat, 2-(N,N-Diethylamino)ethyl(meth)acrylat, 2-Hydroxy-3-(N,N-dimethylamino)propyl(meth)acrylat, 2-(N,N,N-Trimethylammonium)ethyl(meth)acrylat-chlorid, (3-(N,N,N-Trimethylammonium)propyl(meth)acrylat-chlorid oder 2-Hydroxy-3-(N,N,N-trimethylammonium)propyl(meth)acrylatchlorid bzw. die (Meth)acrylamide der o.g. Verbindungen, wie beispielsweise 2-Dimethylaminoethyl(meth)acrylamid, 3-Dimethylaminopropyl(meth)acrylamid oder 3-Trimethylammoniumpropyl(meth)acrylamid-chlorid. Zur Darstellung der (Meth)acrylammoniumsalze vgl. beispielsweise Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd. Ed., Vol. 15, Seiten 346 bis 376, Wiley Interscience, New York, 1981. Als Monomerkomponente a1) können weiterhin ethylenisch ungesättigte Monomere, die zur Bildung von wasserlöslichen Polymeren befähigt sind, eingesetzt werden, wie beispielsweise Vinylpyridin, N-Vinylpyrrolidon, Styrolsulfonsäure oder N-Vinylimidazol. Darüber hinaus sind auch Kombinationen verschiedener, unter a1) angeführter wasserlöslicher Monomeren möglich.

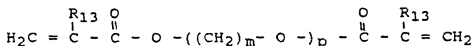
Die vernetzenden Monomeren a2)

Als vernetzende Monomere finden Verbindungen mit mindestens zwei polymerisierbaren Gruppen Verwendung. Für Verbindungen mit zwei radikalisch polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Gruppen können stehen:

1) Alkenyldi(meth)acrylate wie beispielsweise 1,6-Hexandioldi(meth)acrylat, 1,10-Decandioldi(meth)acrylat, 1,12-Dodecandioldi(meth)acrylat, 1,18-Octadecandioldi(meth)acrylat, Neopentylglycoldi(meth)acrylat, Methylendi(meth)acrylat, 2,2'-Bis(hydroxymethyl)-1,3-propandioldi(meth)acrylat, sowie vorzugsweise Glycoldi(meth)acrylat, 1,3-Propandioldi(meth)acrylat, 1,3-Butandioldi(meth)acrylat und 1,4-Butandioldi(meth)acrylat.

2) Alkenyldi(meth)acrylamide wie beispielsweise N-Methyldi(meth)acrylamid, N,N'-3-Methylbutylenbis(meth)acrylamid, N,N'-(1,2-Dihydroxyethylen)bis(meth)acrylamid, sowie vorzugsweise N,N'-Hexamethylenbis(meth)acrylamid und besonders bevorzugt N,N'-Methylenbis(meth)acrylamid.

3) Polyalkoxydi(meth)acrylate der Formel VII:



(VII)

wobei
 R^{13} für Wasserstoff oder Methyl.
 m für eine ganze Zahl zwischen 2 und 6, sowie

p für eine ganze Zahl zwischen 2 und 50 stehen können.

Beispielhaft seien genannt:

5 Polypropylylenglycoldi(meth)acrylate ($m = 3$) mit p zwischen 4 und 25, Polybutylenglycoldi(meth)acrylat ($m = 4$) mit p zwischen 5 und 40, sowie die bevorzugt eingesetzten Polyethylenglycoldi(meth)acrylate ($m = 2$) mit p zwischen 2 und 45, wie beispielsweise Diethylenglycoldi(meth)acrylat, Triethylenglycoldi(meth)acrylat, Tetraethylenglycoldi(meth)acrylat oder vorzugsweise Polyethylenglycoldi(meth)acrylate mit p zwischen 5 und 20.

4. Als Di(meth)acrylate können beispielsweise weiterhin verwendet werden: Benzylidindi(meth)acrylat, Bisphenol-A-di(meth)acrylat, 1,3-Di(meth)acryloyloxy-propanol-2, Hydrochinondi(meth)acrylat, Thioethylenglycoldi(meth)acrylat, Thiopropylenglycoldi(meth)acrylat, Thiopolyethylenglycoldi(meth)acrylate sowie Thiopropylenglycoldi(meth)acrylate.

5. Divinylverbindungen wie beispielsweise 1,4-Butandioldivinylether oder Divinylbenzol, Butadien oder 1,6-Hexadien, Di(meth)allylverbindungen wie beispielsweise Di(meth)allylphthalat oder Di(meth)allylsuccinat, Vinyl(meth)acryl-Verbindungen wie beispielsweise Vinyl(meth)acrylat oder bevorzugt (Meth)allyl(meth)acryl-Verbindungen wie beispielsweise Allyl(meth)acrylat.

Für Verbindungen mit 3 oder mehr ethylenisch ungesättigten, radikalisch polymerisierbaren Gruppen seien beispielhaft genannt: Glycerintris(meth)acrylat, Trimethylolpropantri(meth)acrylat, Trimethylolpropantriethoxytri(meth)acrylat, Trimethacrylamid, (Meth)allyldiendi(meth)acrylat, 3-Allyloxy-1,2-propanoldi(meth)acrylat, Triallylcyanurat oder Triallylisocyanurat, als Vertreter für Verbindungen mit mehr als 3 ethylenisch ungesättigten, radikalisch polymerisierbaren Gruppen: Pentaerythritetra(meth)acrylat oder N,N,N',N'-Tetra(meth)acryloyl-1,5-pentandiamin.

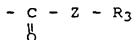
Die hydrophoben Monomeren a3)

Hydrophobe Monomere sind bevorzugt Monomere der Formel I:



wobei

35 R_1 für Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen und
 R_2 für Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Aralkyl mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder für



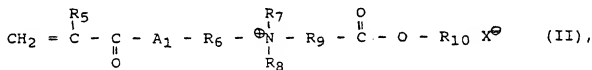
40 mit Z für O, NH oder NR_3 sowie R_3 für Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Aralkyl mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder für Aryl mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen stehen können.

Beispielhaft für Monomere der Formel I seien genannt: Styrol, α -Methylstyrol, p-Methylstyrol, p-Vinytoluol, Vinylcyclopentan, Vinylcyclohexan, Vinylcyclooctan, Propylen, Buten-1, Isobuten, 2-Methylbuten-1, 2-Methylhexen-1, 2-Propylhexen-1, Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Propyl(meth)acrylat, Isopropyl(meth)acrylat, Butyl(meth)acrylat, Pentyl(meth)acrylat, Hexyl(meth)acrylat, Octyl(meth)acrylat, Decyl(meth)acrylat, Dodecyl(meth)acrylat, Tetradecyl(meth)acrylat, Hexadecyl(meth)acrylat, Octadecyl(meth)acrylat, Eicosyl(meth)acrylat, Cyclopentyl(meth)acrylat, Cyclohexyl(meth)acrylat, Cyclooctyl(meth)acrylat, Phenyl(meth)acrylat, 4-Methylphenyl(meth)acrylat oder 4-Methoxyphenyl(meth)acrylat.

Desweiteren können als hydrophobe Monomere a3) eingesetzt werden: Ethylen, Vinylidenchlorid, Vinylidenfluorid, Vinylchlorid oder weitere, überwiegend araliphatische Verbindungen mit polymerisierbaren Doppelbindungen. Dabei sind auch Kombinationen verschiedener hydrophober Monomere a3) möglich.

Die amphiphilen Monomeren a4)

Amphiphile Monomere a4) können beispielsweise monomere Verbindungen der Formel II sein:

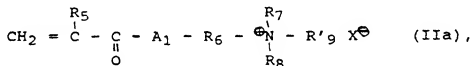


wobei

- A₁ für O, NH, NR_k mit R_k für Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,
 R₅ für Wasserstoff oder Methyl,
 R₆ für Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen,
 R₇ und R₈ unabhängig voneinander für Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen,
 R₉ für Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen,
 R₁₀ für Alkyl, Aryl oder Aralkyl mit 8 bis 32 Kohlenstoffatomen und
 X für Halogen, OCN, SCN, SO₃CH₃ oder Acetat

stehen können.

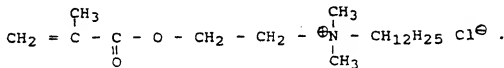
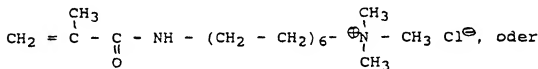
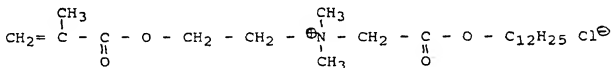
Weiterhin umfassen die amphiphilen Monomeren a4) Verbindungen der Formel IIa.



wobei

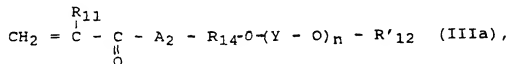
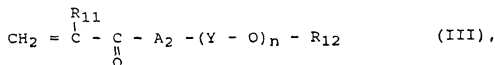
- A₁, R₅, R₆, R₇, R₈ und X dieselbe Bedeutung wie in Formel II besitzen, sowie R'₉ für Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen stehen kann.

Beispielhaft für Monomere der Formel II und IIa seien genannt:



Zur Herstellung der amphiphilen Monomeren der Formeln II und IIa vgl. beispielsweise Kirk-Otmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd. Ed., Vol. 1, Seiten 330 bis 354, Vol. 15, Seiten 346 bis 376, 1978 und 1981, Wiley Interscience, New York.

Vorzugsweise werden amphiphile Monomere a4) der Formeln III und IIIa eingesetzt:

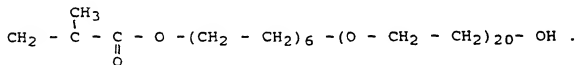
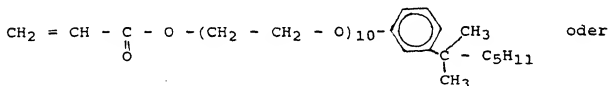
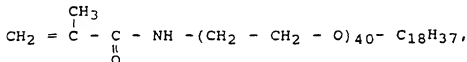
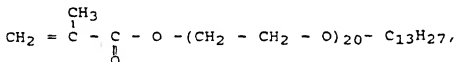


wobei

- A_2 für O, NH oder NR_{13} mit R_{13} für Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,
 R_{11} für Wasserstoff oder Methyl,
 R_{12} für Alkyl, Aryl oder Aralkyl mit 8 bis 32 Kohlenstoffatomen,
 R'_{12} für Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,
 R_{14} für Alkylen mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen,
 Y für Alkylen mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, sowie
 n für eine ganze Zahl zwischen 1 und 50

stehen können.

Beispielhaft für Monomere der Formeln III und IIIa seien genannt:



Dabei sind auch Kombinationen verschiedener amphiphiler Monomere a) möglich.

Das polymere Dispergiermittel D)

Das polymere Dispergiermittel D) unterscheidet sich signifikant in der chemischen Zusammensetzung und im mittleren Molekulargewicht M_w (Gewichtsmittel) vom wasserlöslichen Polymerisat a) und ist mit diesem unverträglich. Die mittleren Molekulargewichte M_w der polymeren Dispergiermittel D) liegen im Bereich zwischen 10^5 bis 5×10^5 Dalton, vorzugsweise zwischen 10^4 bis 4×10^5 Dalton (zur Bestimmung von M_w vgl. H.F. Mark et al. Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol. 10, Seiten 1 bis 19. J. Wiley, New York, 1987).

Die polymeren Dispergiermittel D) enthalten funktionelle Gruppen ausgewählt aus Ether-, Hydroxyl-, Carboxyl-, Sulfon-, Sulfatester-, Amino-, Amido-, Imino-, tert.-Amino- und oder quaternäre Ammoniumgrup-

pen.

- Beispielshalt für polymere Dispergiermittel D) seien genannt: Cellulosederivate, Polyethylenglycol, Polypropylenglycol, Copolymerisate aus Ethylenglycol und Propylenglycol, Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol, Stärke und Stärkederivate, Dextran, Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylpyridin, Polyethylenimin, Polyvinylimidazol, Polyvinylsuccinimid, Polyvinyl-2-methylsuccinimid, Polyvinyl-1,3-oxazolidon-2, Polyvinyl-2-methylimidazol, sowie Copolymerisate, die neben Kombinationen aus monomeren Bausteinen obenangeführter Polymerisate beispielsweise folgende Monomereinheiten enthalten können: Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Itakonsäure, Itakonsäureanhydrid, (Meth)acrylsäure, Salze der (Meth)acrylsäure oder (Meth)acrylamide.
- 10 Bevorzugt werden als polymere Dispergiermittel D) Polyalkylenether wie beispielsweise Polyethylenglycol, Polypropylenglycol oder Polybutylen-1,4-ether eingesetzt (zur Herstellung von Polyalkylenethern vergleiche beispielsweise Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd. Ed. Vol. 18, Seiten 616 bis 670, Wiley Interscience, New York, 1982).

- Besonders bevorzugt werden als polymere Dispergiermittel D) Polyelektrolyte verwendet, wie beispielsweise Polymerisate, enthaltend Salze der (Meth)acrylsäure als anionische Monomerbausteine oder als kationische Bausteine mit Methylchlorid quaternierte Derivate von N,N-Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminopropyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminopropyl(meth)acrylamid oder N,N-Dimethylaminohydroxypropyl(meth)acrylat. Zur Herstellung von Polyelektrolyten vgl. beispielsweise Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd. Ed., Vol. 18, Seiten 495 bis 530, Wiley Interscience, New York 1982.

- 20 Ganz besonders bevorzugt verwendet wird Polydiäldyldimethylammonium-chlorid (Poly-DADMAC) mit einem mittleren Molekulargewicht M_w zwischen 5×10^4 und 4×10^5 Dalton als polymeres Dispergiermittel D) eingesetzt.

- Desweiteren können niedermolekulare Emulgatoren mit einem Molekulargewicht $M_w < 10^3$ Dalton in Mengen von 0 bis 5 Gew.-%, im besonderen Fall in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-% bezogen auf die gesamte Polymerdispersion eingesetzt werden.

- Die Herstellung der wäßrigen Polymerdispersionen enthaltend Polymerisat A) und polymeres Dispergiermittel D)

- 30 Das einstufige Herstellungsverfahren (Polymerdispersionen PD))

- Die Menge des eingesetzten Monomerengemischs a1), a2) sowie gegebenenfalls a3) und a4) bezogen auf 100 Gew.-Teile Wasser als Reaktionsmedium liegt zwischen 5 und 80 Gew.-Teilen, vorzugsweise zwischen 10 und 50 Gew.-Teilen. Werden die Monomeren a1) und gegebenenfalls a4) als wäßrige Lösung 35 eingesetzt, so wird der Wasseranteil dem Reaktionsmedium zugeschlagen. Die Menge des polymeren Dispergiermittels D) bezogen auf 100 Gew.-Teile Wasser als Reaktionsmedium liegt zwischen 1 und 50 Gew.-Teilen, bevorzugt zwischen 2 und 40 Gew.-Teilen, besonders bevorzugt zwischen 5 und 30 Gew.-Teilen.

- Im allgemeinen wird das polymere Dispergiermittel im wäßrigen Reaktionsmedium vorgelegt bevor die 40 Monomeren a1), a2) sowie ggfs a3) und a4) hinzugefügt werden.

- Zum Starten der Polymerisation werden beispielsweise radikalische Initiatoren (= Polymerisationsstarter) oder hochenergetische Strahlung, wie beispielsweise UV-Licht, verwendet. Als radikalische Initiatoren bevorzugt werden beispielsweise 2,2'-Azobisisobutyronitril, 2,2'-Azobis(2-amidopropan)dihydrochlorid gelöst in Dimethylformamid, Kaliumpersulfat, Ammoniumpersulfat, Wasserstoffperoxid, gegebenenfalls in Kombination 45 mit einem Reduktionsmittel, wie beispielsweise einem Amin oder Natriumsulfit, eingesetzt. Der Anteil an Initiator, bezogen auf das Monomerengemisch a1), a2) sowie gegebenenfalls a3) und a4), liegt gewöhnlich zwischen 10^{-5} und 5 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 10^{-4} und 1 Gew.-%, wobei der Initiator zu Beginn der Reaktion vollständig oder teilweise mit nachfolgender Dosierung über den gesamten Polymerisationsverlauf zugegeben werden kann.

- 50 Ebenso kann das Monomerengemisch a1), a2) sowie gegebenenfalls a3) und a4) vollständig am Anfang der Polymerisation oder teilweise als Zulauf über den gesamten Polymerisationsverlauf zugegeben werden. Die Polymerisationstemperatur beträgt zwischen 0 und 100 Grad C, bevorzugt zwischen 30 und 70 Grad C. Vorzugsweise wird unter Inertgas-Atmosphäre, beispielsweise unter Stickstoff-Atmosphäre polymerisiert. Der Endumsatz der Polymensation liegt über 97 Gew.-% des Monomerengemischs a1), a2) sowie 55 gegebenenfalls a3) und a4), wofür im allgemeinen 1 bis 8 Stunden Polymerisationsdauer erforderlich sind. Es resultieren Polymerdispersionen PD).

Das zweistufige Herstellungsverfahren (Polymerdispersionen PD))

Das zweistufige Herstellungsverfahren umfaßt die Zugabe von weiteren polymeren Dispergiemitteln D) in wäßriger Lösung zu der nach dem einstufigen Verfahren hergestellten Dispersion PD) des Polymerisats A). Es resultieren Polymerdispersionen PD').

Für den Mischvorgang können sowohl statische als auch dynamische Mischer verwendet werden. Während erstere durch Erzeugung von Turbulenz wirken, die in den Flüssigkeitsgemischen beim Durchströmen der Mischer entsteht, wird die Turbulenz bei dynamischen Mischern aktiv erzeugt (vgl. hierzu beispielsweise Römpps Chemielexikon, 9. Aufl., Seite 2805, Georg Thieme, Stuttgart, New York, 1992).

- 10 Bevorzugt werden als Mischer Rührer eingesetzt, die beim Rührvorgang ein geringes Schergefälle erzeugen, wie beispielsweise Propeller-, Schrägblatt-, Scheiben-, Impeller-, Kreuzbalken-, Gitter-, Anker-, Schraubenspindel- oder Wendelrührer (vgl. hierzu beispielsweise Römpps Chemielexikon, 9. Aufl., Seiten 3939 bis 3940, Georg Thieme, Stuttgart, New York, 1993).

- 15 Beim Mischvorgang wird vorzugsweise die nach dem einstufigen Verfahren hergestellte Polymerdispersion PD) vorgelegt und danach die wäßrige Lösung des polymeren Dispergiemittels D) unter Rühren schrittweise hinzugefügt. Dabei wird die Viskosität des Gemisches ständig kontrolliert.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die Polymerdispersion PD) auf 30 bis 90 Grad C, vorzugsweise auf 40 bis 70 Grad C erwärmt, um die Viskosität während des Mischvorgangs möglichst niedrig zu halten.

20

Das modifizierte zweistufige Herstellungsverfahren (Polymerdispersionen PD''))

- Das modifizierte zweistufige Herstellungsverfahren umfaßt in der ersten Stufe die Reduktion des Wassergehalts der nach dem einstufigen Verfahren hergestellten Polymerdispersionen PD) bzw. des Wassergehalts der nach dem zuvor beschriebenen zweistufigen Verfahren hergestellten Polymerdispersionen PD') und danach in der zweiten Stufe die Zugabe von polymerem Dispergiemittel D) in wäßriger Lösung, wie beim zweistufigen Verfahren beschrieben. Es resultieren Polymerdispersionen PD'').

Der Wassergehalt der Polymerdispersionen PD) bzw. PD') wird vorzugsweise durch Verdampfen des Wassers reduziert.

- 30 Dies kann beispielsweise durch Abdestillieren des Wassers erfolgen, vorzugsweise bei Unterdruck oder im Vakuum. Die hierbei verwendeten Destillationsapparate sind bekannt, wie beispielsweise Destillationskolonnen (vgl. beispielsweise Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd. Ed., Vol. 7, Seiten 849 bis 891, Wiley Interscience, New York, 1979). Weitere Verdampfungsaggregate sind beispielsweise Konvektionsverdampfer oder Dünnschichtverdampfer (vgl. hierzu beispielsweise Kirk-Othmer, loc.cit., Vol. 9, Seiten 472 bis 493, Wiley Interscience, New York, 1980).

- 35 Auch Methoden wie Membrandiffusion oder das Binden von Wasser mit anorganischen oder organischen Reagenzien sind möglich.

- Der Wassergehalt der Polymerdispersionen PD) bzw. PD') kann in dem Maße reduziert werden, wie die Viskosität der resultierenden Polymerdispersionen eine technologisch vernünftige Handhabung zuläßt und solange es die Dispersionsstabilität zuläßt. Im allgemeinen sind in der ersten Stufe Polymerdispersionen mit einem Wirkstoffgehalt von bis zu 50 Gew.-% bezogen auf die Dispersion oder leicht darüber möglich.

- Die Zugabe des polymeren Dispergiemittels D) in der zweiten Stufe des modifizierten zweistufigen Herstellungsverfahrens erfolgt wie beim zweistufigen Herstellungsverfahren beschrieben. Wiederrum wird die in Stufe 1 hergestellte Polymerdispersion mit reduziertem Wassergehalt vorzugsweise auf 30 bis 90 Grad C, besonders bevorzugt auf 40 bis 70 Grad C erwärmt, um die Viskosität beim Zumischen des polymeren Dispergiemittels möglichst niedrig zu halten. Es resultieren die Polymerdispersionen PD'') mit sehr hohen Wirkstoffgehalten bei vergleichsweise sehr niedrigen Viskositäten.

45

Vorteilhafte Wirkungen der Erfindung

50

- Die die vernetzenden Monomereinheiten a2) enthaltenden Polymerdispersionen PD), PD') sowie PD'') zeichnen sich, gemessen an der Wirkstoffkonzentration, durch eine überraschend niedrige Viskosität aus, wobei der Wirkstoff aus der Kombination von Polymerisat A) und polymeren Dispergiemittel D) besteht. Dies ist umso überraschender, da die Molekulargewichte des wasserlöslichen Polymerisats A) durch die vernetzenden Monomerkomponenten a2) bedingt deutlich höher als bei den Polymerisaten sind, die in den Polymerdispersionen des Standes der Technik anwesend sind.

- Beim Verdünnen der wäßrigen Polymerdispersion PD), PD') sowie PD'') steigt die aktuelle Viskosität auf ein sehr hohes Maximum, wobei das System klar wird. Hierbei wird die verdickende Wirkung des dispergierten

Polymerisats A) deutlich.

Ein weiteres vorteilhaftes Merkmal der erfindungsgemäßen wäßrigen Polymerdispersionen ist die hohe Scher- und Standstabilität. So bleibt die hohe Viskosität einer wäßrigen Lösung mit 1 % Gehalt an Polymerisat A) auch nach längerem Rühren konstant.

- 5 Die Abwesenheit von organischen Lösungsmitteln gewährleistet eine sichere Handhabung (beispielsweise keine Entflammbarkeit) und eine ökologisch unbedenkliche Verwendung der erfindungsgemäßen Polymerdispersionen PD₁ bzw. PD¹) als Verdickungsmittel, Flockungshilfsmittel für elektrisch geladene Schwebeteilchen, als Retentionsmittel für die Papierherstellung und/oder als Bodenverbesserungsmittel. In isolierter oder wasserarmer Form kann das erfindungsgemäße Polymerisatgemisch als Entwässerungsmittel, beispielsweise im Hygienebereich, verwendet werden. Das hohe Bindevermögen bei hoher Scherbeanspruchung macht die erfindungsgemäßen Polymerdispersionen zu idealen Bestandteilen von Tapetenbeschichtungen.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern. Die physikalischen Daten wurden anhand der folgenden Normen bestimmt:

- 15 - Dynamische Viskosität η (mPa·s) nach DIN 53018/53019
 - Molekulargewicht M_w per Gelpermeations-chromatographie (vgl. z.B. H.F. Mark et al., loc.cit., Vol. 10, Seiten 1 bis 19) mit Standard Poly-2-Trimethylammoniummethacrylatchlorid.
 - Stammbergwert STB II (s):
 20 Bestimmung des zeitlichen Verlaufs der Kaolinsedimentation bei Flockungsmittel-haltigen Lösungen nach dem Flockungsvorgang.
 Pro Liter Leitungswasser (20° DH) werden 20 g Kaolin suspendiert und unter Rühren homogen gehalten.
 Danach werden 250 ml Kaolinsuspension in einem 250 ml-Meßzylinder gefüllt und unter Rühren homogen gehalten. Zur Dosierung von 1 ml 0,1 %iger wäßriger Lösung der Polymerdispersion PD₁ (PD¹) bzw. PD¹) wird das Rühren unterbrochen.
 25 Anschließend wird noch 15 s gerührt und hiernach das Rühren abgestellt. Danach wird die Zeit für das Absinken des Sedimentationsspiegels um 4 cm im Meßzylinder genommen, welche dem Stammbergwert STB II entspricht.

30 BEISPIELE

Beispiel 1

- 275,0 g einer 40 %igen wäßrigen Poly-DADMAC-Lösung, 67,5 g Acrylamid, 93,8 g einer 80 %igen wäßrigen 2-Trimethylammoniummethacrylatchlorid-Lösung, 7,5 g Butylacrylat, 0,011 g Glycoldimethacrylat (1,1 g einer 1 %igen Lösung in DMF) und 555,1 g Wasser werden in einem Reaktionsgefäß mit N₂ entgast und unter Rühren auf 55 Grad C erwärmt. Anschließend werden 0,015 g 2,2'-Azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propan] (AIP) gelöst in 0,135 g Wasser hinzugefügt. Nach 1,5 Stunden unter Rühren wird die Temperatur auf 65 Grad C erhöht und weitere 0,15 g AIP gelöst in 1,35 g Wasser zugegeben. Die Nachreaktion dauert
 40 2 Stunden bei konstanter Temperatur von 65 Grad C.

Die resultierende Polymerdispersion PD₁ ist durch folgende Größen gekennzeichnet: Die dynamische Viskosität der wäßrigen Polymerdispersion beträgt η_1 = 39400 mPa·s. Die dynamische Viskosität einer 1 %igen wäßrigen Lösung des hochmolekularen Polymerisats beträgt η_2 = 2040 mPa·s. Der Flockungswert beträgt STB II = 13,1 s. Das Molekulargewicht des Polymerisats A1) beträgt $M_w > 10^6$ Dalton.

- 45 Trockengehalt: 26%.

Beispiel 2

- 275 g einer 40 %igen wäßrigen Poly-DADMAC-Lösung, 67,5 g Acrylamid, 93,8 g einer 80 %igen wäßrigen Trimethylammoniummethacrylatchlorid-Lösung, 7,5 g Butylacrylat, 0,075 g Allylmethacrylat (0,75 g einer 10 %igen wäßrigen Lösung) und 555,45 g Wasser werden in einem Reaktionsgefäß mit N₂ entgast und unter Rühren auf 55 Grad C erwärmt. Anschließend werden 0,015 g 2,2'-Azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propan] (AIP) gelöst in 0,135 g Wasser hinzugefügt. Nach 1,5 Stunden unter Rühren wird die Temperatur auf 65 Grad C erhöht und weitere 0,15 g AIP gelöst in 1,35 g Wasser zugegeben. Die anschließende
 55 Nachreaktion dauert 1 Stunde bei konstanter Temperatur von 65 Grad C.

Die resultierende Polymerdispersion PD₂ ist durch folgende Größen gekennzeichnet:

Die dynamische Viskosität der wäßrigen Polymerdispersion beträgt η_1 = 29100 mPa·s.

Die dynamische Viskosität einer 1 %igen wäßrigen Lösung des hochmolekularen Polymerisats beträgt η_2 =

2450 mPa·s. Der Flockungswert beträgt: STB II = 11,1 s.
Das Molekulargewicht des Polymerisats beträgt $M_w > 10^6$ Dalton.
Trockengehalt: 26 %.

5 Beispiel 3:

275,0 g einer 40 %igen wäßrigen Poly-DADMAC-Lösung, 67,5 g Acrylamid, 93,8 g einer 80 %igen wäßrigen 2-Trimethylammoniumethylacrylchlorid-Lösung, 7,5 g Butylacrylat, 0,0075 g N,N'-Methylenbisacrylamid (0,75 g einer 1 %igen wäßrigen Lösung) und 555,45 g Wasser werden in einem Reaktionsgefäß mit N₂ entgast und unter Rühren auf 55 Grad C erwärmt.

10 Anschließend werden 0,015 g 2,2'-Azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propan] (AIP) gelöst in 0,135 g Wasser hinzugefügt. Nach 1,5 Stunden unter Rühren wird die Temperatur auf 65 Grad C erhöht und weitere 0,15 g AIP gelöst in 1,35 g Wasser zugegeben. Die anschließende Nachreaktion dauert 1 Stunde bei konstanter Temperatur von 65 Grad C.

15 Die resultierende Polymerdispersion PD3) ist durch folgende Größen gekennzeichnet:

Die dynamische Viskosität der wäßrigen Polymerdispersion beträgt $\eta_1 = 55600$ mPa·s.
Die dynamische Viskosität einer 1 %igen wäßrigen Lösung des hochmolekularen Polymerisats beträgt $\eta_2 = 2910$ mPa·s. Der Flockungswert beträgt: STB II = 18,5 s.

Das Molekulargewicht des Polymerisats beträgt $M_w > 10^6$ Dalton.

20 Trockengehalt: 26 %.

Beispiel 4

275,0 g einer 40 %igen wäßrigen Poly-DADMAC-Lösung, 67,5 g Acrylamid, 93,8 g einer 80 %igen wäßrigen 2-Trimethylammoniumethylacrylchlorid-Lösung, 7,5 g Laurylacrylat, 0,0075 g N,N'-Methylenbis-methacrylamid (0,75 g einer 1 %igen wäßrigen Lösung) und 555,45 g Wasser werden in einem Reaktionsgefäß mit N₂ entgast und unter Rühren auf 55 Grad C erwärmt.

25 Anschließend werden 0,015 g 2,2'-Azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propan] (AIP) gelöst in 0,135 g Wasser hinzugefügt. Nach 1,5 Stunden unter Rühren wird die Temperatur auf 65 Grad C erhöht und weitere 0,15 g AIP gelöst in 1,35 g Wasser zugegeben. Die anschließende Nachreaktion dauert 1 Stunde bei konstanter Temperatur von 65 Grad C.

Die resultierende Polymerdispersion PD4) ist durch folgende Größen gekennzeichnet:

Die dynamische Viskosität der wäßrigen Polymerdispersion beträgt $\eta_1 = 45400$ mPa·s.

Die dynamische Viskosität einer 1 %igen wäßrigen Lösung des hochmolekularen Polymerisats beträgt $\eta_2 = 2700$ mPa·s. Der Flockungswert beträgt: STB II = 9,3 s.

35 Das Molekulargewicht des Polymerisats beträgt $M_w > 10^6$ Dalton.

Trockengehalt: 26 %.

Beispiel 5

342,5 g einer 40 %igen wäßrigen Poly-DADMAC-Lösung, 97 g Acrylamid, 125 g einer 80 %igen wäßrigen 2-Trimethylammoniumethylacrylchlorid-Lösung, 3 g Butylacrylat, 0,1 g Allylmethacrylat (1 g einer 10 %igen wäßrigen Lösung) und 431,5 g Wasser werden in einem Reaktionsgefäß mit N₂ entgast und unter Rühren auf 55 Grad C erwärmt.

45 Anschließend werden 0,02 g 2,2'-Azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propan] (AIP) gelöst in 0,18 g Wasser hinzugefügt. Nach 1,5 Stunden unter Rühren wird die Temperatur auf 65 Grad C erhöht und weitere 0,2 g AIP gelöst in 1,8 g Wasser zugegeben. Die anschließende Nachreaktion dauert 2 Stunden bei konstanter Temperatur von 65 Grad C. Nach Beendigung der Reaktion wird der Ansatz mit 333,3 g einer 40 %igen wäßrigen Poly-DADMAC-Lösung verdünnt.

50 Die resultierende Polymerdispersion PD'1) ist durch folgende Größen gekennzeichnet:

Die dynamische Viskosität der wäßrigen Polymerdispersion beträgt $\eta_1 = 17500$ mPa·s.

Die dynamische Viskosität einer 1 %igen wäßrigen Lösung des hochmolekularen Polymerisats beträgt $\eta_2 = 1640$ mPa·s. Der Flockungswert beträgt: STB II = 11,3 s.

Das Molekulargewicht des Polymerisats beträgt $M_w > 10^6$ Dalton.

55 Trockengehalt: 35,3 %.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung niedrigviskoser, wasserlöslicher Polymerdispersionen PD) auf wäßriger Basis mit hohen Wirkstoffkonzentrationen,
 5 dadurch gekennzeichnet,
 daß die Monomerkomponenten
 a1) 50 bis 99.999 Gew.-% mindestens eines wasserlöslichen Monomeren,
 a2) 0,001 bis 1 Gew.-% mindestens eines vernetzenden Monomeren mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten, radikalisch polymerisierbaren Gruppen, sowie gegebenenfalls
 10 a3) 0 bis 30 Gew.-% mindestens eines hydrophoben Monomeren und
 a4) 0 bis 20 Gew.-% mindestens eines amphiphilen Monomeren
 in wäßriger Lösung in Gegenwart mindestens eines polymeren Dispergiemittels D) zu einem Polymerisat A) polymerisiert werden, daß sich die Monomerkomponenten a1), a2), a3) und a4) zu 100 Gew.-% ergänzen, daß das resultierende Polymerisat A) ein mittleres Molekulargewicht M_w von mindestens 5×10^5 Dalton aufweist, sowie daß das Polymerisat A) mit dem Dispergiemittel D) unverträglich ist.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eines der wasserlöslichen Monomeren a1) eine ionische Gruppe aufweist.
- 20 3. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das vernetzende Monomere a2) ausgewählt ist aus der Gruppe der Di(meth)acrylverbindungen, der Tri(meth)acrylverbindungen, der Tetra(meth)acrylverbindungen und/oder der (Meth)allyl(meth)acrylverbindungen.
4. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Monomerkomponente a3) zu 1 bis 25 Gew.-% an der Bildung des Polymerisats A) beteiligt ist.
- 25 5. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Monomerkomponente a4) zu 0,1 bis 15 Gew.-% an der Bildung des Polymerisats beteiligt ist.
- 30 6. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das hydrophobe Monomere a3) eine Verbindung der Formel I ist:



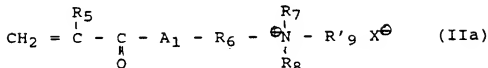
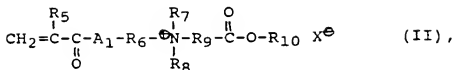
wobei

- 35 R_1 für Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, sowie
 40 R_2 für Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Aralkyl mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder für



- 45 mit R_3 für Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Aralkyl mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen und Z für O, NH oder NR_3
 stehen können.

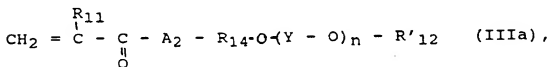
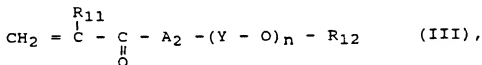
- 50 7. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das amphiphile Monomere a4) eine Verbindung der Formeln II oder IIa ist



wobei

- 15 A_1 für O, NH, NR_4 mit R_4 für Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,
 R_5 für Wasserstoff oder Methyl,
 R_6 für Alkylen mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen,
 R_7 und R_8 unabhängig voneinander für Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen
 R_9 für Alkylen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen,
 20 R'_9 für Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen,
 R_{10} für Alkyl, Aryl oder Aralkyl mit 8 bis 32 Kohlenstoffatomen, sowie
 X für Halogen, OCN, SCN, SO_4 , CH_3 oder Acetat
 stehen können.

- 25 8. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das amphiphile Monomere
 a4) eine Verbindung der Formeln III und IIIa ist.



wobei

- 40 A_2 für O, NH, NR_3 mit R_3 für Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,
 R_{11} für Wasserstoff oder Methyl
 R_{12} für Alkyl, Aryl oder Aralkyl mit 8 bis 32 Kohlenstoffatomen,
 R'_{12} für Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,
 45 R_{14} für Alkylen mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen
 Y für Alkylen mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen sowie
 n für eine ganze Zahl zwischen 1 und 50
 stehen können.

- 50 9. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das polymere Dispergiermittel
 D) ein Polyelektrolyt mit einem mittleren Molekulargewicht M_w von weniger als 5×10^5 Dalton ist.
10. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß sich an die Herstellung des
 Polymerisats A) in Gegenwart des polymeren Dispergiermittels D) in der ersten Stufe eine zweite Stufe
 anschließt, in der der wasserlöslichen Polymerdispersion PD) weiteres polymeres Dispergiermittel D) in
 55 wäßriger Lösung hinzugefügt wird.

11. Verfahren gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß während der ersten Stufe der Herstellung des Polymerisats A) in Gegenwart des polymeren Dispergiermittels D) und/oder zwischen der ersten und zweiten Stufe des Verfahren gemäß Anspruch 10 der Wassergehalt der Polymerisation PD) reduziert wird.

5

12. Verwendung der mittels der Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 11 hergestellten Polymerdispersionen als Flockungsmittel für elektrisch geladene Schwebeteilchen, als Retentionsmittel für die Papierherstellung, als Verdickungsmittel, als Bestandteil von Papier- oder Tapetenbeschichtungen, als Entwässerungsmittel und/oder als Bodenverbesserungsmittel.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

(1)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 670 333 A3**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 95102397.7

(51) Int. Cl.⁶ **C08F 2/10, C08F 220/04,**

(22) Anmeldetag: 21.02.95

C02F 1/54
THE BRITISH LIBRARY
SCIENCE REFERENCE AND INFORMATION SERVICE

(23) Priorität: 01.03.94 DE 4406624

(24) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
06.09.95 Patentblatt 95/36

(26) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL SE

(25) Veröffentlichungstag des später veröffentlichten
Recherchenberichts: 06.12.95 Patentblatt 95/49

(27) Anmelder: RÖHM GMBH
Kirschenallee
D-64293 Darmstadt (DE)

(28) Erfinder: Carl, Joachim, Dr.
Falltorstrasse 8
D-64291 Darmstadt (DE)
Erfinder: Ouis, Peter, Dr.
Pfannmüllerweg 26
D-64289 Darmstadt (DE)
Erfinder: Braum, Manfred
Wallstrasse 22
D-55122 Mainz (DE)
Erfinder: Desch, Wolfram
Kastanienweg 49
D-64331 Weiterstadt (DE)

(94) Vernetzte wasserlösliche Polymerdispersionen.

(17) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung niedrigviskoser, wasserlöslicher Polymerdispersionen PD) auf wäßriger Basis mit hohen Wirkstoffkonzentrationen, wobei die Monomerkomponenten:

- a1) 50 bis 99.999 Gew.-% mindestens eines wasserlöslichen Monomeren,
- a2) 0,001 bis 1 Gew.-% mindestens eines vernetzenden Monomeren mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten, radikalisch polymerisierbaren Gruppen, sowie gegebenenfalls
- a3) 0 bis 30 Gew.-%, im besonderen Fall 1 bis 25 Gew.-% mindestens eines hydrophoben Monomeren und
- a4) 0 bis 25 Gew.-%, im besonderen Fall 0,1 bis 15 Gew.-% mindestens eines amphiphilen Monomeren

in wäßriger Lösung in Gegenwart mindestens eines polymeren Dispergierrmittels D) zu einem Polymerisat A) polymerisiert werden, wobei sich die Monomerkomponenten a1), a2), a3) und a4) zu 100 Gew.-% ergänzen, wobei das resultierende Polymerisat A) ein mittleres Molekulargewicht M_w von mindestens 5×10^5 Dalton aufweist, und wobei das Polymerisat A) mit dem Dispergierrmittel D) unverträglich ist.

EP 0 670 333 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 95 10 2397

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
D, E	WO-A-95 11269 (RÖHM) * Ansprüche 1-9 * & DE-A-43 35 567 ---	1, 2, 4-12	C08F2/10 C08F220/04 C02F1/54
D, P, X	EP-A-0 624 617 (RÖHM) * Ansprüche 1-8 * & DE-A-43 16 200 ---	1, 2, 4-12	
D, A	EP-A-0 573 793 (RÖHM) * Ansprüche 1-8 * ---	1, 2, 4-9, 12	
D, A	DE-A-29 24 663 (SHOWA DENKO) ---	1, 2, 4-9, 12	
A	EP-A-0 271 077 (HOECHST) * Seite 8, Zeile 23 - Zeile 29 * -----	1-9, 12	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.4)
			C08F C02F
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Bezeichnet		Prüfer	
DEN HAAG		Andriollo, G	
4. Oktober 1995			
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
<p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : wissenschaftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument</p> <p>----- & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			